

## BONDING METHOD

Patent number: JP7133466

Publication date: 1995-05-23

Inventor: TONEGAWA KAZUO

Applicant: SOKEN KAGAKU KK

Classification:

- international: H05K3/32; H05K3/32; (IPC1-7): C09J5/00; C09J5/00; C09J9/02

- european:

Application number: JP19930279586 19931109

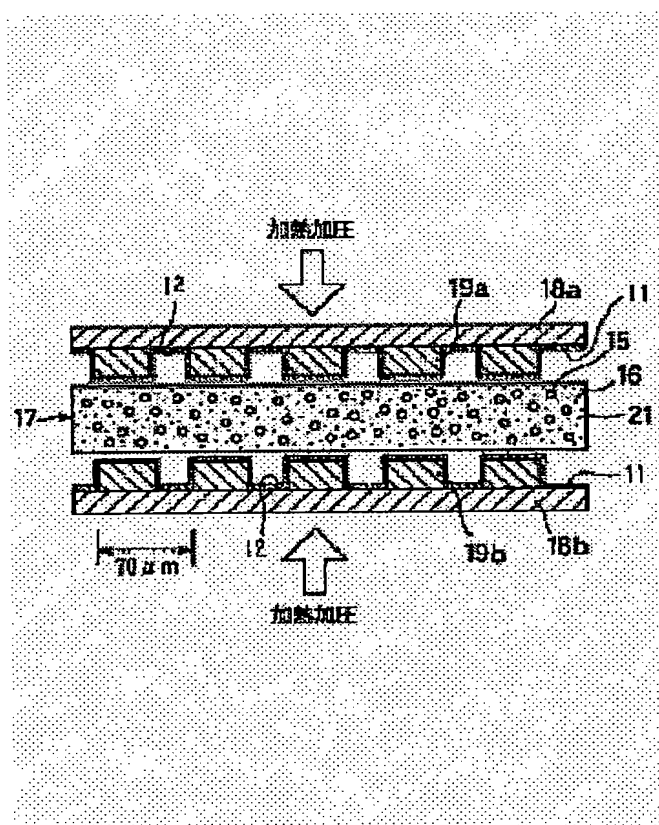
Priority number(s): JP19930279586 19931109

Report a data error here

### Abstract of JP7133466

**PURPOSE:** To carry out bonding, e.g. with anisotropic electrical conductivity for electronic parts in a high bonding reliability at elevated temperatures and humidity by arranging plural adherends each with the surface provided with a specific primer layer so as to face the primer layers to each other via a specific adhesive followed by hot pressing.

**CONSTITUTION:** Two or more adherends 18a, 18b each with the surface 12 to be bonded provided with a primer layer 11 containing polyglycidyl amine are arranged so as to face the surfaces 12 to each other via an adhesive 21 containing a carboxyl-bearing copolymer, e.g. a copolymer between an unsaturated carboxylic acid monomer and (meth)acrylic ester, styrene-based monomer or vinyl monomer, and then mutually pressed under heating to carry out the bonding.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-133466

(43) 公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 5/00	J G P			
	J G V			
9/02	J A R			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-279586

(22) 出願日 平成5年(1993)11月9日

(71) 出願人 000202350

綜研化学株式会社

東京都豊島区高田3丁目29番5号

(72) 発明者 利根川 一 男

埼玉県狭山市柏原2903

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

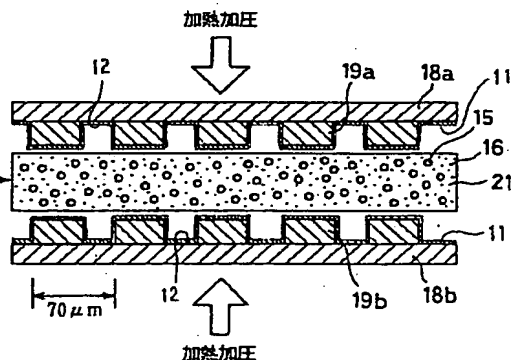
(54) 【発明の名称】 接着方法

(57) 【要約】

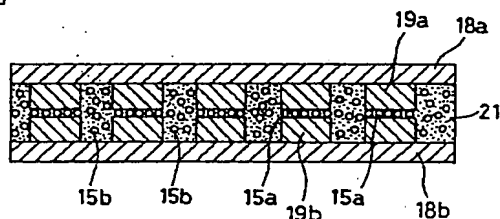
【構成】 本発明の接着方法は、接着予定面にポリグリシジルアミンを含有するプライマー層が形成された少なくとも二個の被着体を、カルボキシル基を有する共重合体を含有する接着剤を介して、上記接着予定面が対面するように配置し、次いで該被着体を加熱下に加圧することを特徴としている。特に導電性粒子を含有させた接着剤を用いることにより異方導電性接着方法として有用性が高い。

【効果】 本発明によれば、高い初期接着強度が得られると共に、この初期接着強度が環境の変化等によって変動することがない。特に異方導電性接着の場合には高い接続信頼性が得られる

【図 a】



【図 b】



FP07-0469-  
00W0-XX  
05.2.15  
SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一個の接着予定面にポリグリシジルアミンを含有するプライマー層が形成された少なくとも二個の被着体を、カルボキシル基を有する共重合体を含有する接着剤を介して該接着予定面が対面するように配置し、次いで該被着体を加熱下に加圧することを特徴とする接着方法。

【請求項2】 カルボキシル基を有する共重合体が、不飽和カルボン酸モノマーと、(メタ)アクリル酸エステル、スチレン系モノマーおよびビニル系モノマーよりなる群から選ばれる少なくとも一種のモノマーとの共重合体であることを特徴とする接着方法。

【請求項3】 カルボキシル基を有する接着剤中に導電性粒子が含有されており、熱圧着することにより、被着体間の所定の接着位置に導電帯を形成することを特徴とする請求項第1項または第2項記載の接着方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は高温高湿条件でも高い接着強度を維持することができる接着方法に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 従来から、金属と金属、樹脂と金属、樹脂と樹脂とを接続させる方法として、種々の接着性樹脂を用いた接着方法が利用されている。こうした中から接着方法を選択するに際して、初期の接着強度が選択の重要な要素であることは勿論であるが、この初期の接着強度が経時的に変動しないことも接着方法を選択する上で重要な要素である。即ち接着信頼性(あるいは接続信頼性)が高いことが重要になる。特に接着後に被着体の置かれる環境が変化してもその接着強度等の特性が変動しないような接着方法が採用される。

【0003】 特に最近では、表面に配線パターンが形成された2枚の配線基板をその配線パターンが対面するように配置し、導電性粒子を含有する接着剤で接着すると共に、両基板の表面に形成された配線パターン間に選択的な導電帯を形成する異方導電性接着法が採用されている。こうした異方導電性接着剤としては、シリコーン接着剤(特開昭63-136639号公報参照)、一液型エポキシ樹脂系接着剤(特開平4-35004号公報参照)、カルボキシル基を有するアクリル樹脂、エポキシ樹脂等の反応性硬化剤および潜在性硬化剤の混合物からなる接着剤(特開平5-21094号公報参照)等の接着性樹脂が使用されている。

【0004】 従来、こうした異方導電性接着により製造された電子部品は、一定した温度および湿度条件下で使用される据え置き型の装置に組み込まれて使用されることが多く、こうした条件では上記のような接着剤を使用している限り、その接着強度等が変動することは少なく、十分な接続信頼性を有していた。

【0005】 しかしながら、電子機器の多様化に伴い、

据え置き型の装置から携帯型装置あるいは車載型装置のように移動型の装置に使用されることが多くなってきており、これに伴って組み込まれる電子部品も使用環境の変化によってもその特性が変動しないように、電子部品の耐熱安定性、耐湿安定性等の特性に対する要求も著しく高くなってきている。即ち、昨今の異方導電性接着により製造される電子部品には、従来とは比較にならない程高い接続信頼性が要求されている。そして、上記のような従来から採用されている異方導電性接着方法では、こうした厳しい接続信頼性を得られないことが多くなってきている。

【0006】 このような接着に対する信頼性は、上記の異方導電性接着に限らず、異方導電性接着以外の接着法においても、同様に重要な課題である。

## 【0007】

【発明の目的】 本発明は、接着状態が環境の変化等によって変動しにくい接着方法を提供することを目的としている。

【0008】 さらに本発明は、導電性粒子を配合して異方導電性接着したときに電気的な接続状態が環境の変化等によって変化しにくい接着方法を提供することを目的としている。

## 【0009】

【発明の概要】 本発明の接着方法は、少なくとも一個の接着予定面にポリグリシジルアミンを含有するプライマー層が形成された少なくとも二個の被着体を、カルボキシル基を有する共重合体を含有する接着剤を介して該接着予定面が対面するように配置し、次いで該被着体を加熱下に加圧することを特徴としている。

【0010】 さらに、本発明で使用される接着剤中には導電性粒子を含有させることができる。このような導電性粒子を含有する接着剤を用いることにより、加圧方向の所定の位置に導電帯を形成することができる。

【0011】 本発明の接着方法では、接着予定面にポリグリシジルアミンを含有するプライマー層が形成されている被着体をカルボキシル基を有する共重合体を含有する接着剤で加熱・加圧して接着しているので、プライマー層が形成された被着体表面部分近傍では、短時間の加熱・加圧によって、上記共重合体とポリグリシジルアミンとの反応物が高濃度で生成して接着剤と被着体との間に高い接着力が発現する。この反応物は、三次元的な構造を有していると考えられ、高温、高湿条件でもその特性が変化しにくく、良好な接着状態が維持される。

【0012】 さらに、ポリグリシジルアミンは、プライマーに含有されており、接着剤層がカルボキシル基を有する共重合体を含有する形での接触時接着反応型なので、接着前の保存中に接着剤およびプライマーが変質することがなく、従って長期間保存した後であっても接着強度が変わらず、常に安定した接着強度で被着体を接着することができる。

## 【0013】

【発明の具体的説明】次に本発明の接着方法について具体的に説明する。本発明の接着方法は、特定のプライマー層が表面に形成された少なくとも被着体を、特定の接着剤を介してこのプライマー層が対面するように配置した後、この被着体を加圧下に加圧する方法である。

【0014】本発明で使用される接着剤中に含有されるカルボキシル基を有する共重合体は、アクリル系共重合体、スチレン系共重合体、酢酸ビニル系共重合体等を形成し得る不飽和カルボン酸モノマーおよびこのモノマーと共重合可能な他の単量体との共重合体である。ここで共重合体を形成する他の単量体としては、通常は（メタ）アクリル酸エステルが好適に使用することができ、さらにスチレン系モノマーおよび／またはビニル系モノマーを挙げることができる。

【0015】ここで、不飽和カルボン酸モノマーとしては、付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸および付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸が使用される。ここで、付加重合性不飽和脂肪族モノカルボン酸の例としては、アクリル酸、（メタ）アクリル酸、 $\alpha$ -エチルアクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -メチルクロトン酸、 $\alpha$ -エチルクロトン酸、イソクロトン酸、チグリン酸およびウンゲリカ酸を挙げることができ、また、付加重合性不飽和脂肪族ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸およびジヒドロムコン酸を挙げることができる。

【0016】ここで他の単量体として使用される（メタ）アクリル酸エステルの例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートおよびグリシジル（メタ）アクリレートを挙げることができる。

【0017】また、スチレン系モノマーの例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、トリエチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、ヘプチルスチレンおよびオクチルスチレン等のアルキルスチレン；フロロスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、ジプロモスチレンおよびヨードスチレンなどのハロゲン化スチレン；さらに、ニトロスチレン、アセチルスチレンおよびメトキシスチレンを挙げることができる。

【0018】ビニル系モノマーの例としては、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ジビニルベンゼン、酢酸ビニルおよびアクリロニトリル；ブタジエン、イソプレンおよびクロロプレン等の共役ジエンモノマー；塩化ビニルおよび臭化ビニル等のハロゲン化ビニル；塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデンを挙げることができる。

【0019】上記のようなカルボキシル基を有するモノマーと他のモノマーとは、例えば以下のようにして反応させることができる。例えば、反応溶媒に上記カルボキシル基を有するモノマーおよび、必要により他のモノマーを投入して、反応系内の空気を窒素ガスのような不活性ガスで置換した後、必要により反応開始剤の存在下に、加熱撹拌して反応させる。

【0020】ここで反応溶媒としては、有機溶媒が使用され、具体的には、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類、*n*-ヘキサン等の脂肪族炭化水素類、酢酸エチルおよび酢酸ブチル等のエステル類、*n*-プロピルアルコールおよび*iso*-プロピルアルコール等の脂肪族アルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンおよびシクロヘキサノン等のケトン類を挙げることができる。

【0021】また、反応開始剤を使用する場合には、例えばアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ-*tert*-ブチルパーオキサイドおよびクメンハイドロパーオキサイドを使用することができる。

【0022】上記の重合反応の反応温度は通常は60～75℃、反応時間は通常は3～40時間、好ましくは4～10時間である。上記のような反応において、不飽和カルボン酸モノマーは、通常は1重量部以上、好ましくは1～15重量部、さらに好ましくは3～10重量部の量で使用され、（メタ）アクリル酸エステルは、通常は30重量部以上、好ましくは60～90重量部、さらに好ましくは70～90重量部の量で使用され、またその他のモノマーは、通常は70重量部以下、好ましくは1～50重量部、さらに好ましくは3～30重量部の量で使用される（仕込み量）。

【0023】また、反応溶媒は上記のような100～250重量部の量で使用される。さらに、反応開始剤は、通常は0.1～5重量部の量で使用される。上記のようにして製造された共重合体は、通常は、その仕込量とほぼ同等の共重合組成を有する。

【0024】こうして反応させることにより本発明で使用される接着剤は、反応溶媒に重合体が20～70重量%の量で含有される溶液または分散液として得られる。本発明ではこの溶液または分散液から溶媒を除去した後、他の成分を配合することもできるが、反応溶媒を除去することなくこの反応溶媒に溶解または分散させた状態で他の成分を配合することが好ましい。

【0025】また、本発明で使用されるカルボキシル基

を有する共重合体は、上記のように不飽和カルボン酸モノマーを共重合して得られる共重合体の他に、例えば（メタ）アクリル酸エステルおよび／または他のモノマーの共重合体に不飽和カルボン酸含有モノマーをグラフト重合してカルボキシル基を導入してもよい。

【0026】本発明で使用される接着剤には、上記のような共重合体の他に、その用途に合わせて種々の配合剤を含有させることができる。例えば、本発明の接着方法により異方導電性接着を行う場合には、この接着剤中に導電性微粒子を含有させる。ここで使用される導電性微粒子には、導電性金属粒子と導電性金属被覆粒子とがある。

【0027】導電性金属粒子は、導電性金属あるいは導電性セラミックなどの導電性材料から形成されている。ここで導電性金属の例としては、Zn、Al、Sb、U、Cd、Ga、Ca、Au、Ag、Co、Sn、Se、Fe、Cu、Th、Pb、Ni、Pd、BeおよびMgを挙げることができる。また上記金属は単独で用いてもよいし、2種類以上を用いてもよく、さらに他の元素、化合物（例えばハンダ）等を添加してもよい。導電性セラミックの例としては、VO<sub>2</sub>、Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N、ZrN、NbN、VN、TiB<sub>2</sub>、ZrB、HfB<sub>2</sub>、TaB<sub>2</sub>、MoB<sub>2</sub>、CrB<sub>2</sub>、B<sub>4</sub>C、MoB、ZrC、VCおよびTiCを挙げることができる。また、上記以外の導電性材料としてカーボンおよびグラファイトのような炭素粒子、ならびにITO等を挙げることができる。

【0028】導電性金属被覆粒子は、ガラスおよびアルミナのような無機芯材または樹脂芯材の表面を上記のような導電性材料で被覆した粒子である。ここで使用される樹脂芯材は熱硬化性樹脂または熱可塑性樹脂のいずれから形成されていてもよく、芯材を形成する樹脂の例としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、フラン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド-イミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアウレタン樹脂、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂（例：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン）、ポリアルキル（メタ）アクリレート樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、アイオノマー樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニルオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフッ化ビニリデン樹脂、エチルセルロースおよび酢酸セルロースを挙げることができる。

【0029】無機芯材あるいは上記のような樹脂から形成される芯材は、通常1～48μm、好ましくは2～20μm、さらに好ましくは5～10μmの平均粒子径を有している。

【0030】上記芯材の表面に形成されている導電性層

は、導電性金属、これらの金属を含有する合金、導電性セラミック、導電性金属酸化物またはその他の導電性材料から形成されている。

【0031】導電性金属の例としては、Zn、Al、Sb、U、Cd、Ga、Ca、Au、Ag、Co、Sn、Se、Fe、Cu、Th、Pb、Ni、Pd、BeおよびMgを挙げることができる。また上記金属は単独で用いてもよいし、2種類以上を用いてもよく、さらに他の元素、化合物（例えばハンダ）等を添加してもよい。導電性セラミックの例としては、VO<sub>2</sub>、Ru<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、ZrO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>N、ZrN、NbN、VN、TiB<sub>2</sub>、ZrB、HfB<sub>2</sub>、TaB<sub>2</sub>、MoB<sub>2</sub>、CrB<sub>2</sub>、B<sub>4</sub>C、MoB、ZrC、VCおよびTiCを挙げることができる。また、上記以外の導電性材料としてカーボンおよびグラファイトのような炭素粒子、ならびにITO等を挙げることができる。

【0032】このような導電性層は、蒸着法、イオンスパッタリング法、メッキ法、溶射法などの物理的方法、官能基を有する樹脂芯材表面に導電性材料を化学的に結合させる化学的方法、界面活性剤等を用いて芯材の表面に導電性材料を吸着させる方法、芯材を形成する際に導電性粒子を反応系に共存させて製造される芯材の表面に導電性粒子を析出させながら芯材と導電性層とを同時に形成する方法などにより形成することができる。特に無電解メッキ法によりこの導電性層を形成することが好ましい。このような導電性層は単層である必要はなく、複数の層が積層されていてもよい。

【0033】このような導電性層の厚さは通常は0.01～10.0μm、好ましくは0.05～5μm、さらに好ましくは0.2～2μmの範囲内にある。この導電性粒子の表面には、さらに絶縁性樹脂からなる絶縁層が形成されていてもよい。この絶縁層は、圧力等を加えない通常の状態（自然状態）では導電性粒子の表面を導電性材料が露出しないように被覆しているが、異方導電性接着剤を用いて2枚の基板を接着する際の加熱・加圧によって破壊されて導電性層が露出するように形成されている。この絶縁層は、絶縁性接着成分を溶解もしくは分散している溶媒および接着剤成分に対して安定な樹脂等から形成されている。このような樹脂の例としては、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、フラン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド-イミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアウレタン樹脂、フッ素樹脂、ポリオレフィン樹脂（例：ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブチレン）、ポリアルキル（メタ）アクリレート樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリロニトリル-スチレン-ブタジエン樹脂、ビニル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、アイオノマー樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリフェニルオキシド樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリフッ

化ビニリデン樹脂、エチルセルロースおよび酢酸セルロースを挙げることができる。特にこの絶縁層をポリフッ化ビニリデン樹脂から形成することが好ましい。

【0034】導電性層表面に絶縁層を形成する方法としては、コアセルベーション法、界面重合法、insitu重合法および液中硬化被覆法等の化学的方法、スプレードライイング法、気中懸濁被覆法、真空蒸着被覆法、ドライブレンド法、静電的合体法、融解分散冷却法および無機質カプセル化法等の物理機械的方法、界面沈澱法等の物理化学的方法を利用することができる。これらの中でも物理機械的方法が好ましく、さらにドライブレンド法

(例:ハイブリダイゼーションシステムを用いた被覆方法)が特に好ましい。

【0035】この絶縁層の厚さは通常は0.1~0.5  $\mu$ m程度である。なお、この絶縁層は導電性粒子の表面を不完全に被覆するものであってもよい。このような導電性粒子は、絶縁性接着成分(樹脂重量)100重量部に対して通常は0.5~15重量部、好ましくは2~8重量部の量で配合されている。

【0036】さらに、本発明で使用される接着剤中には、フィラーを配合することが好ましい。ここでフィラーとしては絶縁性無機粒子を使用することができ、この例としては、酸化チタン、二酸化珪素、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化アルミニウムおよび三酸化アンチモンを挙げることができる。この絶縁性無機粒子は、通常は0.01~5  $\mu$ mの平均粒子径を有している。この絶縁性無機粒子は単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0037】この絶縁性無機粒子は、接着剤中の樹脂成分100重量部に対して、通常は1.0~50.0重量部、好ましくは5.0~25.0重量部の量で使用される。フィラーとしてこのような絶縁性無機粒子を上記の量で配合することにより、接着剤の流動性を調整することができ、従って、本発明の接着方法により異方導電性接着を行うと、接着後に加熱してもこの接着剤が逆流して導通性を阻害することが少なくなる。また、接着の際にプリント基板の端部からの接着剤のはみ出しを防止することができる。

【0038】このような接着剤は、重合反応により得られた反応液に上記各成分を混合することにより製造することができる。この接着剤は、シート状およびペースト状など種々の形態で使用する事ができる。特に本発明ではシート状にして使用することが好ましい。接着剤シートは、接着剤組成物を例えば、ナイフコーター、コンマコーター、リバースロールコーターまたはグラビアコーター等で塗布し、溶剤を除去することにより製造することができる。この接着剤シートは、通常は1~100  $\mu$ m、好ましくは10~50  $\mu$ mの厚さを有している。

【0039】本発明で使用されるプライマーは、ポリグリシジルアミン化合物を含有している。ここでポリグリ

シジルアミン化合物とは、エポキシ基を通常2個以上(好ましくは2~5個)有すると共に第3級窒素原子を通常1個以上(好ましくは1~3個)有する化合物である。このようなポリグリシジルアミンの具体的な例としては、N,N,N',N'-テトラグリシジルエチレンジアミン、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジルトルイジン、m-N,N-ジグリシジルアミノフェニルグリシジルエーテル、p-N,N-ジグリシジルアミノフェニルグリシジルエーテル、トリグリシジリスシアヌレート、N,N,N',N'-テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、N,N,N',N'-テトラグリシジル-m-キシリレンジアミンおよびN,N,N',N'-ペンタグリシジルジエチレントリアミン等を挙げることができる。これらの中でも特にN,N,N',N'-テトラグリシジルエチレンジアミンおよびトリグリシジリスシアヌレートが好ましい。これらのポリグリシジルアミンは、単独であるいは組み合わせて使用することができる。

【0040】上記のポリグリシジルアミンは、通常は有機溶媒に溶解または分散させて使用されるか、または乳化剤を使用し水中に分散させた形で使用される。ここで使用される有機溶媒は、ポリグリシジルアミンに対して不活性であって、被着体を浸食しない溶媒であれば特に限定されることなく、例えば、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ケトン類、エステル類、および、エーテル類等種々の溶媒を使用することができる。特にトルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素が好ましい。この芳香族炭化水素は、被着体であるプリント基板を浸食することが少なく、しかもポリグリシジルアミンの溶解性も良好であり、さらに塗布後における溶媒の除去も比較的容易だからである。

【0041】上記のような有機溶媒にポリグリシジルアミンを溶解または分散させてプライマーを調製する。ポリグリシジルアミンは、このプライマー100重量部中に、通常0.1~30重量部、好ましくは0.5~10重量部の量で含有されている。

【0042】本発明では上記のようなプライマーを被着体の接着予定面に塗布してポリグリシジルアミンを含有するプライマー層を形成する。図1に配線パターン19a, 19bが形成された二枚の基板18a, 18bを導電性粒子15およびフィラー16を含有するシート状接着剤21を用いて接着する方法を例にして本発明の接着方法を具体的に説明する。

【0043】図1の図aに示すように、まず、配線パターン19a, 19bが形成され基板18a, 18bの接着予定面12に、上記プライマーを塗布する。このプライマーは上記のようにポリグリシジルアミンが溶解あるいは分散された液であり、溶媒が蒸散することにより接着予定面12上にポリグリシジルアミンが残留してプライマー層11を形成する。このプライマー層11の厚さは、プライマー中におけるポリグリシジルアミンの濃度によって適宜設定するこ

とができ、通常は1  $\mu\text{m}$ 以下である。

【0044】このようにして接着予定面12上にプライマー層11が形成された二枚の基板18a, 18bを、それぞれの接着予定面12, 12がシート状接着剤21を挟んで対面するように配置する。このシート状接着剤21は、上述のようにカルボキシル基を有する共重合体を含有する接着剤中に導電性粒子15およびフィラー16が分散されたシート（あるいはフィルム）であり、この状態では絶縁性を示す。

【0045】このように基板およびシート状接着剤を配置して、加熱しながら図aの矢印方向（厚さ方向）に加圧する。このときの加熱温度は、通常は100℃以上、好ましくは100～250℃、圧力は、通常は0.1 Kg/cm<sup>2</sup>以上、好ましくは1～100 Kg/cm<sup>2</sup>、加熱加圧時間は、通常は1秒以上、好ましくは2～20秒程度である。

【0046】このように加熱加圧することにより、図bに示すように、シート状接着剤21中に含有されるカルボキシル基を有する共重合体とプライマー層を形成するポリグリシジルアミンとが主として基板表面近傍で反応して二枚の基板18a, 18bのそれぞれの表面で基板と接着剤とが接合され、結果として二枚の基板18a, 18bは相互に接着される。そして、配線パターン19a, 19bの間に挟持された導電性粒子15aによって、配線パターン19aと配線パターン19bとの間に電気的な導通状態（導電帯）が形成される。一方、配線パターンのない部分にも導電性粒子15bが存在するが、この部分ではシート状接着剤によって絶縁状態が形成される。従って、基板18a, 18bにおける加圧方向には電気的な導通状態が形成され、基板18a, 18bの横方向では絶縁状態が維持される。

【0047】そして、このように接着予定面にポリグリシジルアミンを含有するプライマー層を形成し、接着剤としてカルボキシル基を有する共重合体を含有する接着剤を使用して加熱下に加圧して接着することにより、ポリグリシジルアミンとカルボキシル基を有する共重合体とが反応することにより、基板表面近傍で三次元構造を有する熱硬化性の反応物（樹脂）が高密度で形成され、こうして形成された三次元構造を有する熱硬化性の樹脂によって基板と接着剤との間に非常に高い接着強度が発現する。即ち、接着強度が最も必要とされる被着体表面で、高い接着力を有するポリグリシジルアミンとカルボキシル基を有する共重合体との反応物の量が多くなり、さらにこの反応物は、耐熱性が高く、耐湿性にも優れているので、本発明の方法を採用することにより、接続信頼性が高くなる。しかも、本発明のようにプライマー層を形成することにより、接着力が必要とされる基板表面近傍に選択的にポリグリシジルアミンとカルボキシル基を有する共重合体との反応物を形成させることができると共に、接着強度を必要としない接着剤の厚さ方向の中心部近傍では上記のような反応物は生成しにくく、接着

剤の有する特性（例えば流動性）の変化が少ない。従って、異方導電性接着剤に応用された場合、加熱圧着の際に配線パターン間に挟持された接着剤が熱軟化して配線パターンの形成されていない部分に速やかに流出するので、初期導通性も良好である。即ち、ポリグリシジルアミンを均一に分散した接着剤組成物と比較すると、加熱圧着の際に接着剤の流動性が低下しにくい。

【0048】なお、上記接着方法の説明では、シート状に賦形した接着剤を使用した例を示したが、この接着剤は、プライマー層上に直接塗布してもよい。また、本発明の接着方法は、上記のような異方導電性接着方法に限らず、ポリイミドフィルム等と金属箔とを接着するTAB（テープ・オート・ボンディング）キャリアーラミネート；ポリカーボネートとトリアセート等の各種フィルム、ポリカーボネートとガラス、トリアセートとガラスを接着する液晶素子用の接着方法；エンジン周辺部の表示ステッカー、防振材等の貼り合わせ、天井材の張り合わせ、サイドモールの固定等の自動車用の接着方法；化粧紙、化粧ステンレスの貼り合わせ；木工材料の固定；フックハンガーの固定；電線の室内固定；防水、防振、防音、防火シート等の固定、無機質材料の補修・固定；銘板の固定；上記以外の自動車、電気、建築等の分野における部品・材料の固定等に採用される接着方法として有用性が高い。

【0049】

【発明の効果】本発明の接着方法は、ポリグリシジルアミンを含有するプライマー層を接着予定面に予め形成しておき、こうしてプライマー層が形成された被着体をカルボキシル基を有する共重合体を反応させながら接着しているので、非常に高い接着強度を有する。しかも本発明の接着方法は、ポリグリシジルアミンが均一に分散された接着剤組成物を用いた加熱加圧接着方法に比べて、低温、低圧、短時間で確実に接着することができ、このようにして接着された被着体は、高温、高湿時でも、接続信頼性あるいは接着信頼性が高い。このように加熱圧着の時間、温度および圧力を低く設定することにより、異方導電性接着においては、被着体が電子部品の場合はその熱劣化を有効に防止することができる。

【0050】さらに、本発明ではポリグリシジルアミンをプライマーとして予め接着予定面に塗設しているので、カルボキシル基を有する共重合体を含有する接着剤自体は経時的に変化しにくく、長期間後の接着においても安定した接着強度を得ることができる。

【0051】

【実施例】次に実施例を示して本発明の接着方法についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0052】

【実施例1】

〔接着剤の製造〕攪拌機、温度計、窒素ガス吹き込み口

および還流冷却装置を備えたガラス製反応器に、トルエン230重量部、ブチルアクリレート45重量部、エチルアクリレート45重量部、アクリル酸5重量部およびスチレン5重量部をとり、さらにベンゾイルパーオキサイド1.5重量部を加えて攪拌した。

【0053】次いで、このガラス反応器内に窒素ガスを導入して、この反応器内の空気を窒素ガスで置換した後、反応液を66℃に加熱し8時間重合させることにより接着剤313重量部を得た。この接着剤は、樹脂濃度30.3重量%のトルエン分散液である。

【0054】【導電性粒子の製造】平均粒子径10.2μmのニッケル粒子をそのまま使用した。

N,N,N',N'-テトラグリシジルエチレンジアミン… 2重量部  
メチルエチルケトン……………98重量部

【性能試験】図1に示す配線パターンにプライマーを塗布乾燥した後、プライマー層と異方導電性接着シートとが接するように下記二枚の配線パターンの間に上記異方導電性接着シートを配置して下記圧着条件A,B,Cで二枚の配線パターンを圧着した。

【0057】材料：70μmピッチに銅箔を並べた50μm厚のポリイミドフィルム  
70μmピッチにITOをスパッタリングしたガラス  
圧着条件A 130℃×30Kg/cm<sup>2</sup>×5秒  
圧着条件B 150℃×30Kg/cm<sup>2</sup>×5秒  
圧着条件C 200℃×20Kg/cm<sup>2</sup>×2.5秒。

【0058】圧着された配線パターンを40℃で2日間放置した後、性能試験に供した。こうして圧着された二枚の配線パターン（試験片）間の導通性、耐湿導通性および接着性、単一配線パターン内における絶縁性を測定した。

ニッケル粒子……………10重量部  
接着剤……………100重量部  
N,N,N',N'-テトラグリシジルエチレンジアミン… 2重量部  
シリカ粉末……………20重量部

【性能試験】実施例1の性能試験において、上記のようにして得られた異方導電性接着シートを用い、プライマーを使用せずに配線パターンを接着した以外は同様にして試験片を製造し、この試験片を用いて実施例1と同様にして、導通性、耐湿導通性および接着性、絶縁性を測定した。

【0062】結果を表1～表3に示す。

【0063】

【実施例2】

【接着剤の製造】攪拌機、温度計、窒素ガス吹き込み口および還流冷却装置を備えたガラス製反応器に、キシレン150重量部、イソプロピルアクリレート50重量部、ブチルアクリレート40重量部およびメタクリル酸10重量部をとり、さらにベンゾイルパーオキサイド2重量部を加えて攪拌した。

【0064】次いで、このガラス反応器内に窒素ガスを

【異方導電性接着シートの製造】以下に記載する配合比率で上記の接着剤とニッケル粒子とシリカ粉末（平均粒子径：0.02μm、以下同様）とをよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25μmの異方導電性接着シートを製造した。

【0055】ニッケル粒子… 10重量部  
接着剤……………100重量部  
シリカ粉末……………20重量部

【プライマーの製造】以下に記載する配合比率でN,N,N',N'-テトラグリシジルエチレンジアミンとメチルエチルケトンとをよく混合して、プライマーを製造した。

【0056】

N,N,N',N'-テトラグリシジルエチレンジアミン… 2重量部  
メチルエチルケトン……………98重量部

【0059】結果を表1～表3に示す。なお、導通性は、上下電極間の抵抗値であり、耐湿導通性は、試料を60℃、90RH%の条件で14日間放置した後の上下電極間の抵抗値であり、接着性は、10mm幅での90度剥離強さ（引っ張り速度：50mm/分）である。

【0060】

【比較例1】実施例1において、以下のようにして異方導電性接着シートを製造した。

【異方導電性接着シートの製造】以下に記載する配合比率で実施例1で製造した接着剤とニッケル粒子とN,N,N',N'-テトラグリシジルエチレンジアミンとシリカ粉末とをよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25μmの異方導電性接着シートを製造した。

【0061】

ニッケル粒子……………10重量部  
接着剤……………100重量部  
N,N,N',N'-テトラグリシジルエチレンジアミン… 2重量部  
シリカ粉末……………20重量部

導入して、この反応器内の空気を窒素ガスで置換した後、反応液を65℃に加熱し10時間重合させた。この樹脂溶液に分子量約1000の液状フェノール樹脂30重量部を添加し、270重量部の接着剤を得た。この接着剤は、樹脂濃度46重量%のキシレン分散液である。

【0065】【導電性粒子の製造】平均粒子径6μmのフェノール樹脂を使用し、これに無電解メッキ法によりニッケルと金とを2層に析出させて平均粒子係6.3μmのニッケル・金被覆粒子を得た。

【0066】この粒子をドライブレンド法によりフッ化ビニリデン樹脂で被覆して、平均粒子径6.6μmのフッ素樹脂被覆粒子を得た。

【異方導電性接着シートの製造】以下に記載する配合比率で上記の接着剤とフッ素樹脂被覆粒子とシリカ粉末とをよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25μmの異方導電性接着シートを製造し

た。

【0067】フッ素樹脂被覆粒子… 20重量部

接着剤……………100重量部

シリカ粉末……………20重量部

【プライマーの製造】以下に記載する配合比率でトリグリシジルイソシアヌレートとトルエンとをよく混合して、プライマーを製造した。

【0068】

トリグリシジルイソシアヌレート… 3重量部

トルエン……………97重量部

【性能試験】実施例1の性能試験において、上記のようにして得られた異方導電性接着シートおよびプライマーを使用して、配線パターンを接着した以外は同様にして試験片を製造し、この試験片を用いて実施例1と同様にして、導通性、耐湿導通性および接着性、絶縁性を測定した。

【0069】結果を表1～表3に示す。

【0070】

【比較例2】実施例2において、以下のようにして異方導電性接着シートを製造した。

20

表 1

	圧着条件 A (130℃×30kg/cm <sup>2</sup> ×5秒)			
	導電性 (Ω)	耐湿導電性 (Ω)	絶縁性 (Ω)	接着性 (g/10mm)
実施例 1	0～3	0～3	10 <sup>12</sup> 以上	530
比較例 1	0～4	200～600	10 <sup>2</sup> 以上	220
実施例 2	0～2	0～4	10 <sup>12</sup> 以上	530
比較例 2	0～3	200～700	10 <sup>10</sup> ～10 <sup>11</sup>	240

【表2】

【0074】

表 2

	圧着条件 B (150℃×30kg/cm <sup>2</sup> ×5秒)			
	導電性 (Ω)	耐湿導電性 (Ω)	絶縁性 (Ω)	接着性 (g/10mm)
実施例 1	0～3	0～2	10 <sup>12</sup> 以上	540
比較例 1	0～5	100～600	10 <sup>10</sup> ～10 <sup>11</sup>	290
実施例 2	0～2	0～3	10 <sup>12</sup> 以上	550
比較例 2	0～4	100～600	10 <sup>10</sup> ～10 <sup>11</sup>	280

【表3】

【0075】

【異方導電性接着シートの製造】以下に記載する配合比率で実施例2で製造した接着剤とフッ素樹脂被覆粒子とトリグリシジルイソシアヌレートとシリカ粉末とをよく混合し、得られた異方導電性接着剤組成物を塗布乾燥して厚さ25μmの異方導電性接着シートを製造した。

【0071】

フッ素樹脂被覆粒子……………20重量部

接着剤……………100重量部

トリグリシジルイソシアヌレート… 3重量部

10 シリカ粉末……………20重量部

【性能試験】実施例1の性能試験において、上記のようにして得られた異方導電性接着シートを用い、プライマーを使用せずに配線パターンを接着した以外は同様にして試験片を製造し、この試験片を用いて実施例1と同様にして、導通性、耐湿導通性および接着性、絶縁性を測定した。

【0072】結果を表1～表3に示す。

【0073】

【表1】

表 3

	圧着条件C (200℃×20kg/cm <sup>2</sup> ×2.5秒)			
	導電性 (Ω)	耐湿導電性 (Ω)	絶縁性 (Ω)	接着性 (g/10mm)
実施例1	0~2	0~2	10 <sup>12</sup> 以上	550
比較例1	0~4	200~500	10 <sup>12</sup> 以上	260
実施例2	0~3	0~4	10 <sup>12</sup> 以上	560
比較例2	0~4	200~800	10 <sup>12</sup> 以上	250

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、シート状に賦形された接着剤を用いてプライマー層が形成されたプリント配線基板を接着する本発明の接着方法の例を示す断面図である。

## 【符号の説明】

11…プライマー層

12…接着予定面

15…導電性粒子

16…フィラー

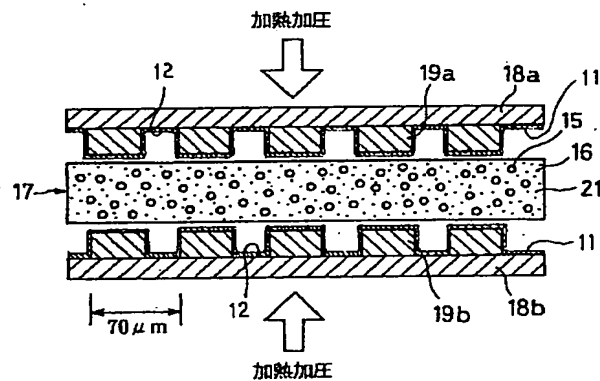
18a, 18b…基板

19a, 19b…配線パターン

21…シート状接着剤

【図1】

【図a】



【図b】

